

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-12756

(43)公開日 平成9年(1997)1月14日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/00	C E S		C 0 8 J 9/00	C E S A
// C 0 8 L 23/02	L C D		C 0 8 L 23/02	L C D
	L D B			L D B
C 0 8 L 23:02				

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平7-186339	(71)出願人	000221627 東燃化学株式会社 東京都中央区築地4丁目1番1号
(22)出願日	平成7年(1995)6月29日	(72)発明者	河野 公一 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番1号 東 燃化学株式会社技術開発センター内
		(72)発明者	滝田 耕太郎 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番1号 東 燃化学株式会社技術開発センター内
		(74)代理人	弁理士 久保田 耕平

(54)【発明の名称】 ポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 熱収縮しにくいポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法を提供する。

【構成】 超高分子量ポリオレフィンを含有し、分子量分布が広い (Mw/Mnが大きい) ポリオレフィンからなるゲル状成形物を、特定の温度で延伸し、残存溶媒を除去した後、特定の温度で熱固定処理してなるポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量平均分子量が 7×10^5 以上の超高分子量ポリオレフィンを含む1重量%以上含有し、重量平均分子量/数平均分子量が10～300のポリオレフィンからなり、微多孔膜の縦方向の熱収縮率が20%以下であり、横方向の熱収縮率が15%以下であることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜。

【請求項2】 重量平均分子量 7×10^5 以上の超高分子量ポリオレフィンを1重量%以上含有し、重量平均分子量/数平均分子量が10～300のポリオレフィン10～50重量%と、溶媒50～90重量%とからなる溶液を調製し、前記溶液をダイより押出し、冷却することによりゲル状成形物を形成し、前記ポリオレフィンの融点 -20°C 以上融点 $+10^\circ\text{C}$ 以下の温度で前記ゲル状成形物を延伸し、残存溶媒を除去し、しかる後、前記ポリオレフィンの結晶分散温度 $+10^\circ\text{C}$ 以上融点以下の温度で熱固定処理することを特徴とするポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、超高分子量ポリオレフィンを含有するポリオレフィン組成物の微多孔膜及びその製造方法に関し、特に、熱収縮しにくいポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】微多孔膜は、電池用セパレーター、電解コンデンサー用隔膜、各種フィルター、透湿防水衣料、逆浸透濾過膜、限外濾過膜、精密濾過膜等の各種用途に用いられている。

【0003】最近、高強度及び高弾性のフィルムに成形し得る超高分子量ポリオレフィンをを用いた高強度の微多孔膜が種々提案されている。例えば、重量平均分子量が 5×10^5 以上の超高分子量ポリオレフィンを溶媒中で加熱溶解した溶液からゲル状シートを形成し、前記ゲル状シート中の溶媒量を脱溶媒処理により調整し、次いで加熱延伸した後、残留溶媒を除去することにより、超高分子量ポリオレフィンの微多孔膜を製造する方法が種々提案されている（特開昭60-242035号、特開昭61-495132号、特開昭61-195133号、特開昭63-39602号、特開昭63-273651号）。

【0004】しかしながら、上記超高分子量ポリオレフィン微多孔膜の製造方法は、いずれも超高分子量ポリオレフィンを2軸延伸するために、ポリオレフィンのある程度稀薄な溶液を調製する必要があり、このため得られた溶液は、シート成形するダイス出口でスウェルやネックインが大きき、シート成形が困難であり、さらにシート中には溶媒が過剰に含まれているため、そのまま延伸しても目的の微多孔膜は得られないので脱溶媒処理してシート中の溶媒量を調整する必要がある等、生産性にお

いて問題があった。

【0005】このような問題を解決する方法として、本発明者らが、超高分子量ポリオレフィンを含有し、重量平均分子量/数平均分子量（以下「 M_w/M_n 」という）が特定の範囲内にある組成物を用いたポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法を提案した（特開平3-64334号）。この方法により、延伸性が良好で、高濃度溶液とすることが可能なポリオレフィンからポリオレフィン微多孔膜を製造することが可能となった。

【0006】しかしながら、上記のいずれの方法によるポリオレフィン微多孔膜も熱収縮率の小さいことが要求される分野においては必ずしも十分ではなかった。このような熱収縮しやすい微多孔膜を、例えば、電池、コンデンサーのセパレーターとして用いると、高温にさらされたときに、縦方向の熱収縮によりピンホール、横方向の熱収縮により極板露出を生じ、内部短絡の原因となる恐れがある。この場合、特に横方向の熱収縮が問題になっている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、熱収縮しにくいポリオレフィン微多孔膜を提供することである。

【0008】又、本発明のもう一つの目的は、上記ポリオレフィン微多孔膜の製造方法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、超高分子量ポリオレフィンを含有し、分子量分布が広い（ M_w/M_n が大きい）ポリオレフィンからなるゲル状成形物を、特定の温度で延伸し、残存溶媒を除去した後、特定の温度で熱固定処理することにより得られる微多孔膜は、熱収縮しにくいことを見出し、本発明に想到した。

【0010】すなわち、本発明のポリオレフィン微多孔膜は、重量平均分子量が 7×10^5 以上の超高分子量ポリオレフィンを1重量%以上含有し、 M_w/M_n が10～300のポリオレフィンからなり、微多孔膜の縦方向の熱収縮率（以下「 S_m 」という）が20%以下であり、横方向の熱収縮率（以下「 S_t 」という）が15%以下であることを特徴とする。

【0011】上記ポリオレフィン微多孔膜を製造する本発明の方法は、重量平均分子量が 7×10^5 以上の超高分子量ポリオレフィンを1重量%以上含有し、 M_w/M_n が10～300のポリオレフィン10～50重量%と、溶媒50～90重量%とからなる溶液を調製し、前記溶液をダイより押出し、冷却することによりゲル状成形物を形成し、前記ポリオレフィンの融点（以下「 T_m 」という） -20°C 以上 $T_m+10^\circ\text{C}$ 以下の温度で前記ゲル状成形物を延伸し、残存溶媒を除去し、しかる後前記ポリオレフィンの結晶分散温度（以下「 T_α 」という） $+10^\circ\text{C}$ 以上 T_m 以下の温度で熱固定処理すること

を特徴とする。

【0012】本発明を以下詳細に説明する。

【0013】本発明のポリオレフィン微多孔膜は、重量平均分子量 7×10^5 以上の超高分子量ポリオレフィンを1重量%以上含有し、 M_w / M_n が10~300のポリオレフィンからなる。

【0014】上記ポリオレフィンの M_w / M_n は10~300、好ましくは12~250である。 M_w / M_n が10未満では、平均分子鎖長が大きく、溶解時の分子鎖同士の絡み合い密度が高くなるため、高濃度溶液の調製が困難である。又、 M_w / M_n が300を超えると、延伸時に低分子量成分の破断が起こり膜全体の強度が低下する。

【0015】尚、 M_w / M_n は、分子量分布の尺度として用いられているものであり、この分子量の比が大きくなるほど分子量分布の幅は拡大する。すなわち重量平均分子量の異なるポリオレフィンからなる組成物の場合、組成物の分子量の比が大きいくほど、配合するポリオレフィンの重量平均分子量の差が大きく、又、逆に組成物の分子量の比は小さいほど、配合するポリオレフィンの重量平均分子量の差が小さいことを示している。又、単独のポリオレフィンの場合、分子量の比はその分布の広がりを示し、その値が大きいくほど分子量分布が広がっていることを示している。

【0016】本発明においては、ポリオレフィンの M_w / M_n を10~300と、通常の超高分子量ポリオレフィン自身の M_w / M_n (通常6程度) よりも大きく設定している。この結果、分子量分布は低分子量側へと広がりをみせるため、高濃度のポリオレフィン溶液の調製が可能となる。

【0017】又、上記ポリオレフィン中に分子量 7×10^5 以上の成分が1重量%未満では、延伸性の向上に寄与する超高分子量ポリオレフィンの分子鎖の絡み合いがほとんど形成されず、高強度の微多孔膜を得ることができない。一方、超高分子量の含有率の上限は特に限定的ではないが、90重量%を超えると目的とするポリオレフィン溶液の高濃度化の達成が困難となるため好ましくない。

【0018】このポリオレフィンは、上記分子量及び分子量分布を有していれば、単独のポリオレフィン(混合物でないもの)か、2種以上のポリオレフィンからなる組成物のどちらでもよい。

【0019】単独のポリオレフィンの場合、例えば重量平均分子量 7×10^5 以上の超高分子量ポリオレフィンを1重量%以上含有し、 M_w / M_n が10~300となるように多段重合することにより製造することができる。多段重合としては、二段重合により高分子量部分と低分子量部分とを製造するのが好ましい。

【0020】又、ポリオレフィン組成物(混合物)の場合、重量平均分子量 7×10^5 以上の超高分子量ポリオ

レフィンと、重量平均分子量 7×10^5 未満のポリオレフィンとを M_w / M_n が上記範囲となるように適量混合することによって得ることができる。

【0021】組成物の場合、超高分子量ポリオレフィンは、重量平均分子量 7×10^5 以上、好ましくは 1×10^6 から 1.5×10^6 のものである。重量平均分子量が 7×10^5 未満では、最大延伸率が低く、目的の微多孔膜が得られない。一方、上限は特に限定的ではないが 1.5×10^6 を超えるものは、ゲル状成形物の形成において、成形性に劣る。

【0022】このような超高分子量ポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン等を重合した結晶性の単独重合体、又は共重合体及びこれらのブレンド物等が挙げられる。これらのうち超高分子量ポリエチレン、特に高密度の超高分子量ポリエチレンが好ましい。

【0023】又、ポリオレフィン組成物中の超高分子量ポリオレフィン以外のポリオレフィンは、重量平均分子量 7×10^5 未満のものであるが、分子量の下限としては 1×10^4 以上のものが好ましい。重量平均分子量が 1×10^4 未満のポリオレフィンをを用いると、延伸時に破断が起こりやすく、目的の微多孔膜が得られないので好ましくない。特に、重量平均分子量が 1×10^5 以上 7×10^5 未満のポリオレフィンを超高分子量ポリオレフィンに配合するのが好ましい。

【0024】このようなポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン等を重合した結晶性の単独重合体、又は共重合体及びこれらのブレンド物等が挙げられる。特に、エチレンを主体とする重合体である高密度ポリエチレンが好ましい。

【0025】尚、上述したようなポリオレフィンには、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、アンチブロック剤、顔料、染料、無機充填剤等の各種添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。

【0026】次に、上述したようなポリオレフィンから、ポリオレフィン微多孔膜を製造する本発明の方法について以下説明する。

【0027】本発明において、原料となるポリオレフィンの高濃度溶液は、上述のポリオレフィンを溶媒に加熱溶解することにより調製する。

【0028】この溶媒としては、ポリオレフィンを十分に溶解できるものであれば特に限定されない。例えば、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、流動パラフィン等の脂肪族又は環式の炭化水素、あるいは沸点がこれらに対応する鉱油留分等が挙げられるが、溶媒含有量が安定なゲル状成形物を得るためには流動パラフィンのような不揮発性の溶媒が好ましい。

【0029】加熱溶解は、ポリオレフィンが溶媒中で完

10

20

30

40

50

全に溶解する温度で攪拌しながら行う。その温度は使用する重合体及び溶媒により異なるが、例えば、ポリエチレンの場合には140～250℃の範囲である。又、ポリオレフィン溶液の濃度は、10～50重量%、好ましくは10～40重量%である。濃度が10重量%未満では、使用する溶媒量が多く経済的でないばかりか、シート状に成形する際に、ダイス入り口でスウェルやネックインが大きくシートの成形が困難となる。一方、濃度が50重量%を超えると、均一な溶液の調製が困難となる。尚、加熱溶解にあたってはポリオレフィンの酸化を防止するために酸化防止剤を添加するのが好ましい。

【0030】次に、このポリオレフィンの加熱溶液をダイスから押し出して成形する。ダイスは、通常長方形の口金形状をしたシートダイスが用いられるが、2重円筒状のインフレーションダイス等も用いることができる。シートダイスを用いた場合のダイスギャップは通常0.1～5mmであり、押し出し成形温度は140～250℃である。この際押し出し速度は、通常20～30cm/分及至2～3m/分である。

【0031】このようにしてダイスから押し出された溶液は、冷却することによりゲル状成形物に成形される。冷却は少なくともゲル化温度以下までは50℃/分以上の速度で行うのが好ましい。一般に冷却速度が速いと、得られるゲル状成形物の高次構造が密となり、それを形成する疑似細胞単位も小さなものとなるが、冷却速度が遅いと、粗な細胞単位となる。冷却速度が50℃/分未満では、結晶化度が上昇し、延伸に適したゲル状成形物となりにくい。従って、冷却速度を調整することにより、得られる微多孔膜の孔径を変化させることができる。

【0032】冷却方法としては、冷風、冷却水、その他の冷却媒体に直接接触させる方法、冷媒で冷却したロールに接触させる方法等を用いることができる。尚、ダイスから押し出された溶液は、冷却前あるいは冷却中に、1～10好ましくは1～5の引取比で引き取ってもよい。引取比が10以上になるとネックインが大きくなり、又、延伸時に破断を起こしやすくなり好ましくない。

【0033】次に、このゲル状成形物に対して延伸を行う。延伸は、ゲル状成形物を加熱し、通常のテンター法、ロール法、インフレーション法、圧延法もしくはこれらの方法の組み合わせによって所定の倍率で行う。延伸は1軸延伸でも2軸延伸でもよいが、2軸延伸が好ましい。又、2軸延伸の場合、縦横同時延伸又は逐次延伸のいずれでもよい。

【0034】延伸温度は、 $T_m - 20^\circ\text{C}$ 以上 $T_m + 10^\circ\text{C}$ 以下の温度範囲である。好ましくは、 $T_m - 20^\circ\text{C}$ 以上 T_m 以下の温度範囲である。例えば、超高分子量ポリオレフィン含有ポリエチレンの場合は110～140℃の温度範囲であり、好ましくは、110～130℃であ

る。延伸温度が $T_m + 10^\circ\text{C}$ を超えると、樹脂の熔融により延伸による分子鎖の配向が出来ない。又、延伸温度が $T_m - 20^\circ\text{C}$ 未満では、樹脂の軟化が不十分で、延伸において破膜し易くて高倍率の延伸ができず、熱収縮率が大きい。

【0035】ここで、 T_m とはポリオレフィンが結晶状態から液体状態へ転移する温度で、示差走査熱量計により測定する。

【0036】延伸倍率は原反の厚さによって異なるが、1軸延伸では2倍以上、好ましくは3～30倍である。2軸延伸では、面倍率で10倍以上、好ましくは15～400倍である。面倍率が10倍未満では延伸が不十分で高弾性、高強度の微多孔膜が得られない。一方、面倍率が400倍を超えると、延伸装置、延伸操作等の点で制約が生じる。

【0037】得られた延伸成形物は、溶剤で洗浄し残留する溶媒を除去する。洗浄溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素等の塩素化炭化水素、三フッ化エタン等のフッ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類等の易揮発性のものを用いることができる。これらの溶媒はポリオレフィンの溶解に用いた溶媒に応じて適宜選択し、単独もしくは混合して用いる。洗浄方法は、溶剤に浸漬し抽出する方法、溶剤をシャワーする方法、又は、これらの組み合わせによる方法等により行うことができる。

【0038】上述のような洗浄は、延伸成形物中の残留溶媒が1重量%未満になるまで行う。その後洗浄溶剤を乾燥するが、洗浄溶剤の乾燥方法は、加熱乾燥、熱風による風燥、加熱ロールに接触させる、加熱媒体に浸漬する等の方法で行うことができる。

【0039】乾燥した延伸成形物は、 $T_\alpha + 10^\circ\text{C}$ 以上 T_m 以下の温度範囲で、熱固定処理する。好ましくは、 $T_\alpha + 15^\circ\text{C}$ 以上 T_m 以下の温度範囲である。例えば、超高分子量ポリオレフィン含有ポリエチレンの場合は100～130℃の温度範囲で、好ましくは、105～130℃である。熱固定温度が T_m を超えると、樹脂が熔融してしまう。又、熱固定温度が $T_\alpha + 10^\circ\text{C}$ 未満では、熱収縮率が大きい、又、熱固定処理の時間は、熱固定温度により異なるが、10秒間～10分間行うのが好ましい。

【0040】ここで、 T_α とは、結晶内の分子鎖のミクロブラウン運動が活発になる温度で、動的粘弾性測定により測定する。又、「動的粘弾性」とは、粘弾性体に定常的な正弦波の歪みを与えて正弦波の応力を測定したり、逆に、応力に対する歪みを測定して求める。

【0041】以上のようにして製造したポリオレフィン微多孔膜は、透気度が200～2000秒/100cc、空孔率が35～90%、引張破断強度が200kg/cm²以上である。さらに、熱収縮率は小さく、Sm

は20%以下であり、 S_t も15%以下である。好ましくは、 S_m を15%以下、 S_t を12%以下にすることができる。

【0042】又、本発明の方法により製造したポリオレフィン微多孔膜の厚さは、用途に応じて適宜選択しうるが、一般に0.1~50 μ mであり、好ましくは2~40 μ mである。

【0043】以上のような方法により得られる本発明のポリオレフィン微多孔膜には、必要に応じて、プラズマ照射、界面活性剤含浸、表面グラフト等で親水化処理することができ、

【0044】

【作用】本発明においては、超高分子量ポリオレフィン含有し、分子量分布が広い(M_w/M_n が大きい)ポリオレフィンからなるゲル状成形物を特定の温度で延伸し、残存溶媒を除去した後、特定の温度で熱固定処理することによりポリオレフィン微多孔膜を製造している。このようにして得られる微多孔膜は、熱収縮しにくい。

【0045】このような効果が得られる理由については必ずしも明らかではないが、本発明の方法においては、延伸工程において $T_m-20^\circ\text{C}$ 以上 $T_m+10\%$ 以下の延伸温度で延伸を行い、残存溶媒を除去した後、 $T_\alpha+10^\circ\text{C}$ 以上 T_m 以下の熱固定温度で熱固定処理を行うことにより、ポリオレフィン微多孔膜において十分に熱緩和が施され、熱収縮しにくくなるためであると考えられる。

【0046】

【実施例】以下に本発明の実施例を示す。また、実施例における試験方法は次の通りである。なお、本発明は以下の実施例によって限定されるものではない。

(1) 分子量及び分子量分布：ウォーターズ(株)製のGPC装置を用い、カラムに東ソー(株)製GMH-6、溶媒に0-ジクロロベンゼンを使用し、温度135 $^\circ\text{C}$ 、流量1.0ml/分にて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により測定。

(2) フィルムの厚さ：断面を走査型電子顕微鏡により測定。

(3) 透気度：JIS P 8117に準拠して測定。

(4) 空孔率：水銀ポロシメータにより測定。

(5) 引張破断強度：幅15mmの短冊状試験片の破断強度をASTM D 882に準拠して測定。

(6) 熱収縮率：10cm四方のサンプルを、105 $^\circ\text{C}$ で8時間無張力の状態で静置した後、 S_m と S_t を各々測定。

実施例 1

重量平均分子量(M_w)が 2.5×10^6 の超高分子量ポリエチレン3重量部と、重量平均分子量(M_w) 6.8×10^5 の高密度ポリエチレン14重量部とを混合した M_w/M_n 18.2の原料樹脂($T_m=135^\circ\text{C}$ 、 $T_\alpha=90^\circ\text{C}$)と、流動パラフィン(64cst/40 $^\circ\text{C}$)83重量部とを混合し、ポリエチレン組成物の溶液を調製した。次に、このポリエチレン組成物の溶液100重量部に、酸化防止剤0.375重量部を混合した。この混合液を攪拌機付きのオートクレーブに充填して200 $^\circ\text{C}$ で90分間攪拌し、均一な溶液を得た。

【0047】この溶液を直径45mmの押出機により、200 $^\circ\text{C}$ のTダイから押し出し、20 $^\circ\text{C}$ に冷却した冷却ロールで引き取りながら厚さ1.8mmのゲル状シートを形成した。

【0048】得られたシートを二軸延伸機にセットし、温度115 $^\circ\text{C}$ 、製膜速度5m/分で5 \times 5倍に同時二軸延伸を行った。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した、室温で乾燥した後、120 $^\circ\text{C}$ で30秒間熱固定処理して厚さ25 μ mのポリエチレン微多孔膜を得た。このポリエチレン微多孔膜の透気度、空孔率、引張破断強度及び熱収縮率の測定を行った。その結果を第1表に示す。

実施例 2

実施例1において、延伸温度を120 $^\circ\text{C}$ 、熱固定温度を115 $^\circ\text{C}$ にした以外は同様にして、厚さ25 μ mのポリエチレン微多孔膜を製造した。その結果を第1表に示す。

実施例 3

実施例1において、延伸温度を125 $^\circ\text{C}$ 、熱固定温度を110 $^\circ\text{C}$ にした以外は同様にして、厚さ25 μ mのポリエチレン微多孔膜を製造した。その結果を第1表に示す。

比較例 1

実施例1において、延伸温度を115 $^\circ\text{C}$ 、熱固定温度を90 $^\circ\text{C}$ にした以外は同様にして、厚さ25 μ mのポリエチレン微多孔膜を製造した。その結果を第1表に示す。

比較例 2

実施例1において、延伸温度を105 $^\circ\text{C}$ 、熱固定温度を90 $^\circ\text{C}$ にした以外は同様にして、厚25 μ mのポリエチレン微多孔膜を製造した。その結果を第1表に示す。

【0049】

【表1】

第1表

例 No.	延伸温度 ($^\circ\text{C}$)	熱固定温度 ($^\circ\text{C}$)	透気度 (秒/100cc)	空孔率 (%)	引張破断強度 (kg/cm^2)		熱収縮率	
					縦方向	横方向	S_m	S_t
実施例 1	115	120	570	45	1120	960	9	6
実施例 2	120	115	650	42	1250	1030	13	10

	9			10				
実施例 3	125	110	530	47	1090	920	10	8
比較例 1	115	90	410	49	950	870	21	16
比較例 2	105	90	1290	34	1570	1240	25	19

【0050】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明のポリオレフィン微多孔膜は、超高分子量ポリオレフィンを含有し、分子量分布が広い (M_w / M_n が大きい) ポリオレフィンからなるゲル状成形物を、特定の温度で延伸し、残存溶媒を除去した後、特定の温度で熱固定処理するこ

とにより製造しているので、得られる微多孔膜は熱収縮しにくい。

【0051】このような本発明のポリオレフィン微多孔膜は、電池用セパレーター、電解コンデンサー用隔膜、超精密濾過膜、限界濾過膜、各種フィルター、透湿防水衣料用多孔質膜等の各種用途に好適である。